

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/065516 A1

542 776

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 5/10, 5/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000447

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Januar 2004 (21.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 02 093.4 21. Januar 2003 (21.01.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WENDEROTH, Bernd [DE/DE]; Sulzbacher Strasse 13, 69488 Birkenau (DE). KORMANN, Claudius [DE/DE]; Frankenstrasse 19, 67105 Schifferstadt (DE). ZÖLLNER, Horst [DE/DE]; Ludwigstrasse 30, 67376 Harthausen (DE). MESZAROS, Ladislaus [DE/DE]; Walter Strick Strasse 5, 67112 Mutterstadt (DE). HILLERNS, Frank [DE/DE]; Hoherade 13, 20257 Hamburg (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Patentanwälte, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMAL LIQUIDS PROVIDING GLASS CORROSION PROTECTION ESPECIALLY FOR SOLAR SYSTEMS

(54) Bezeichnung: WÄRMETRÄGERFLÜSSIGKEITEN MIT GLASKORROSIONSSCHUTZ INSBESONDERE FÜR SOLAR-ANLAGEN



(57) Abstract: The invention relates to a thermal liquid concentrate containing a glycol and: a) 0.05 to 10 percent by weight, preferably 0.1 to 5 percent by weight, of one or several aliphatic amines of general formula (I), wherein R¹ to R³ can be identical or different and represent hydrogen, optionally branched C₁-C₉alkyl, or C₁-C₉ hydroxyalkyl; b) 0.005 to 3 percent by weight, preferably 0.01 to 1 percent by weight, of one or several optionally stabilized silicates; c) 0 to 3 percent by weight of one or

several corrosion inhibitors selected among the group comprising hydrocarbon triazoles and hydrocarbon thiazoles; d) 0 to 5 percent by weight of one or several alkali metal molybdates, ammonium molybdates, or substituted ammonium molybdates; and e) 0 to 1 percent by weight of one or several polymeric hard water stabilizers. The inventive concentrates are particularly suitable for use in solar systems after being optionally diluted with water, thermal liquid being in direct contact with the glass of the solar system.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wärmeträgerflüssigkeit-Konzentrat enthaltend neben mindestens einem Glykol: a) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer aliphatischer Amine der allgemeinen Formel (I), wobei R¹ bis R³ gleich oder verschieden sein können, und Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigtes C₁-C₉-Alkyl oder C₁-C₉-Hydroxyalkyl bedeuten, b) 0,005 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, ein oder mehrerer gegebenenfalls stabilisierte Silikate, c) 0 bis 3 Gew.-%, einen oder mehrerer Korrosionsinhibitoren ausgewählt aus der Gruppe der Kohlenwasserstoff-triazole und der Kohlenwasserstoffthiazole, d) 0 bis 5 Gew.-%, einen oder mehrerer Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierter Ammoniummolybdate und e) 0 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer polymerer Hartwasserstabilisatoren. Die Konzentrate eignen sich gegebenenfalls nach vorheriger Verdünnung mit Wasser, insbesondere im Einsatz in Solaranlagen, in denen Wärmeträgerflüssigkeit in direkten Kontakt mit dem Glas der Solaranlage steht.

WO 2004/065516 A1

Wärmeträgerflüssigkeiten mit Glaskorrosionsschutz insbesondere für Solaranlagen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere boratfreie Konzentrate auf Basis von Glykolen mit Glaskorrosionsschutz für Wärmeträgerflüssigkeiten, insbesondere für Solaranlagen, enthaltend Amine und gegebenenfalls stabilisierte Silikate sowie Kohlenwasserstoffthiazole und -triazole; daneben können noch weitere Korrosionsinhibitoren und andere Komponenten enthalten sein. Weiterhin betrifft die Erfindung gebrauchsfertige
10 wässrige Wärmeträgerflüssigkeiten, welche auf den genannten Konzentraten basieren, und deren Verwendung in Solaranlagen.

- Konzentrate für Wärmeträgerflüssigkeiten, insbesondere für Solaranlagen, enthalten meist Alkylenglykole, vor allem 1,2-Propylenglykol oder Ethylenglykol, als Hauptkomponente.
15 Zur Verwendung in Solaranlagen werden sie mit Wasser verdünnt und sollen neben Frostschutz für eine gute Wärmeübertragung sorgen. Alkylenglykol/Wasser-Mischungen sind allerdings bei den bei intensiver Sonneneinstrahlung und insbesondere den bei Stillstand der Anlage auftretenden hohen Temperaturen sehr korrosiv; deswegen müssen die unterschiedlichen Metalle, wie beispielsweise Kupfer, Messing, Stahl, Gusseisen (Grauguss),
20 Blei, Zinn, Chrom, Zink, Aluminium, Magnesium und deren Legierungen sowie Lötmetalle wie beispielsweise Lötzinn (Weichlot), die prinzipiell im Wärmeträgerkreislauf von Solaranlagen vorkommen können ausreichend vor den verschiedensten Korrosionsarten, zum Beispiel Lochfraßkorrosion, Spaltkorrosion, Erosion oder Kavitation, geschützt werden. Zur Verwendung als Korrosionsinhibitoren für Metalle in derartigen Systemen sind im
25 Stand der Technik bereits eine Vielzahl chemischer Individuen bekannt.

- Im Stand der Technik gibt es eine Reihe von Patenten und Patentanmeldungen, in denen Wärmeträgerflüssigkeiten für Solaranlagen mit wirksamen Korrosionsinhibitor-Formulierungen für Metalle beschrieben werden, von denen nachfolgend einige aufgeführt
30 werden.

DE 195 25 090 A1 beschreibt Wärmeträgerflüssigkeiten zur Verhinderung der Abscheidung von Feststoffen in Solarabsorbern aus 1,2-Propylenglykol, Polyethylenglykol mit Molmasse 400 und Wasser, in denen als Korrosionsinhibitoren Borax, Silikat, Dicarbon-

säuren, Natriumbenzoat, Benzotriazol, Tolutriazol, Natriumnitrat oder Natriumnitrit verwendet werden.

5 EP 0 971 013 A1 beschreibt wässrige Wärmeträger für Solaranlagen, welche Tri- und/oder Tetraethylenglykol, 1,2-Propylenglykol und/oder Ethylenglykol enthalten, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Boraten, Silikaten, Mono- oder Dicarbonsäuren, Natriumbenzoat, Benzotriazolen, Tolutriazolen, Nitriten oder Nitraten als Korrosionsinhibitoren.

10 EP 0 109 377 A2 beansprucht einen Sonnenkollektor, der eine Wärmeträgerflüssigkeit bestehend aus Monoethylenglykol oder Glyzerin, Wasser, Ameisensäure und einem quaternären Ammoniumsalz enthält.

15 EP 0 092 687 B1 beschreibt eine auch für Solarsysteme geeignete wässrige korrosionsverhindernde Wärmeübertragungszusammensetzung, die einen Alkohol wie zum Beispiel Ethylen- oder Propylenglykol und ein Organosiloxan-/Silikat-Copolymer enthält und in Abwesenheit von Nitrit mindestens ein Nitratsalz enthält. Weiterhin können bekannte Korrosionsinhibitoren für Metalle wie Molybdat, Borat, Phosphat, Benzoat, Hydroxybenzoat, Nitrit, Tolutriazol, Mercaptobenzthiazol und Benzotriazol enthalten sein.

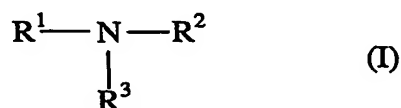
20 Inzwischen gibt es für Solaranlagen neuere Sonnenkollektionen aus Spezialgläsern, zum Beispiel aus speziellen Borosilikatgläsern, bei denen die Wärmeträgerflüssigkeit nicht mehr durch Metallröhren innerhalb von evakuierten Glasröhren, sondern direkt durch die Glasröhren strömt. Dabei können die inneren Oberflächen der Glasröhren, welche von den Wärmeträgerflüssigkeiten durchströmt werden, korrosiv angegriffen werden, was zu einer
25 Eintrübung und damit verbundenen verringerten Energieaufnahme durch Sonneneinstrahlung führt. Die auf dem Markt befindlichen Wärmeträgerflüssigkeiten des Standes der Technik sind in dieser Hinsicht noch deutlich verbesserungsbedürftig.

30 Durch den bekannten Stand der Technik, der vorstehend genannt wurde, wird die Problematik der Glaskorrosion nicht beschrieben und ist bisher nicht gelöst.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Konzentrate und daraus herzustellende Wärmeträgerflüssigkeiten für Solaranlagen bereitzustellen. Es soll sich dabei insbesondere um Solaranlagen handeln, bei denen die Wärmeträgerflüssigkeit direkten Kontakt
35 mit dem Glas hat, beispielsweise den Glasröhren. Die zu entwickelnden Flüssigkeiten sollen die Nachteile der Glaskorrosion des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Wärmeträgerflüssigkeits-Konzentrate mit Glaskorrosionsschutz, insbesondere für Solaranlagen, enthalten neben mindestens einem Glykol

- 5 a) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer aliphatischer Amine der allgemeinen Formel (I),



- 10 wobei R^1 bis R^3 gleich oder verschieden sein können, und Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigtes C_1 - C_9 -Alkyl oder C_1 - C_9 -Hydroxyalkyl bedeuten,

- 15 b) 0,005 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, ein oder mehrere Silikate, die gegebenenfalls stabilisiert sind,

- 20 c) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren ausgewählt aus der Gruppe der Kohlenwasserstofftriazole und der Kohlenwasserstoffthiazole,

- 25 d) 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, ein oder mehrere Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierte Ammoniummolybdate, und

- e) 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, ein oder mehrere polymere Hartwasserstabilisatoren.

30 Die erfindungsgemäßen Konzentrate für Wärmeträgerflüssigkeiten können in herkömmlichen Solaranlagen, aber insbesondere in neueren Systemen aus Spezialglas verwendet werden, bei denen die Wärmeträgerflüssigkeit nicht mehr durch Metallröhren innerhalb von evakuierten Glasröhren, sondern direkt durch die Glasröhren strömt, wodurch ein besonderer Schutz der inneren Glasoberflächen gegen Eintrübung durch Korrosion erforderlich ist.

Es wurde gefunden, dass durch die Kombination der erfindungsgemäß eingesetzten Amine mit Silikaten, also der Komponenten a) und b), ein wirkungsvoller Korrosionsschutz bei Solaranlagen, insbesondere solchen mit direktem Kontakt zwischen der Wärmeträgerflüssigkeit und dem Glas, etwa den Glasröhren, erreicht werden kann.

5

Sämtliche der in der vorliegenden Anmeldung gemachten Mengenangaben beziehen sich auf die Gesamtmenge des Konzentrates.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Reste R^1 bis R^3 ausgewählt aus Wasserstoff, Alkylresten mit 2 bis 9 C-Atomen und Alkylresten mit 1 bis 9 C-Atomen, die einen oder mehrere Hydroxysubstituenten aufweisen. Insbesondere sind die Reste R^1 bis R^3 ausgewählt aus Wasserstoff und Alkylgruppen mit 3 bis 4 C-Atomen und Alkylresten 3 bis 4 C-Atomen, die einen oder mehrere Hydroxysubstituenten aufweisen.

15

Beispiele für bevorzugte Amine sind Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sec-Butylamin, tert-Butylamin, n-Butylamin, n-Pentylamin, n-Hexylamin, n-Heptylamin, n-Octylamin, i-Nonylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-i-propylamin, Di-n-butylamin, Di-i-butylamin, Triethylamin, Di-i-propylamin, Butyldiethanolamin, Mono-, Di- und Triethanolamin.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind insbesondere alkylsubstituierte Amine bevorzugt, in denen mindestens ein Alkylrest mindestens einen Hydroxysubstituenten trägt.

25

Meist bevorzugt wird für die Komponente a) Di-i-propanolamin oder Butyldiethanolamin verwendet.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente b) mindestens ein Alkalimetallsilikat, wobei insbesondere die in der EP-A 0 189 527 beschriebenen Silikate in Betracht kommen. Beispiele sind Alkaliorthosilikate, Alkalimetasilikate, Alkalitetrasilikate und Alkalisilikate. Dabei sind die Natriumsalze bevorzugt. Insbesondere wird Natriummetasilikat verwendet.

35

Das Alkalimetallsilikat wird dabei weiterhin vorzugsweise durch übliche Organosilophosphonate, beispielsweise gemäß der EP-A 0 189 527 oder der DE-OS 29 12 430 oder übliche Organosilikosulfonate, beispielsweise gemäß der EP-A 0 061 694 in üblichen

Mengen stabilisiert. Durch Organosilikophosphonate stabilisierte Silikate sind dabei besonders bevorzugt.

5 Die in der EP-A 0 189 527 und der DE-OS 29 12 430 offenbarten Organosilikophosphonate und die in der EP-A 0 061 694 offenbarten Organosilikosulfonate sind ein wichtiger Bestandteil der vorliegenden Erfindung und durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung eingeschlossen.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Komponente c) eine Mischung aus mindestens zwei Kohlenwasserstoffthiazolen, eine Mischung aus mindestens einem Kohlenwasserstofftriazol und einem Kohlenwasserstoffthiazol, oder eine Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Kohlenwasserstofftriazolen. Beispiele für bevorzugte Kohlenwasserstoffthiazole sind Benzthiazol und 2-Mercaptobenzthiazol.

15 Vorzugsweise wird eine Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Kohlenwasserstofftriazolen eingesetzt. Diese sind insbesondere ausgewählt aus Benzotriazol, Tolutriazol und 1H-1,2,4-Triazol.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente d) Natriummolybdat, insbesondere Natriummolybdat-Dihydrat.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente d) mindestens einen Hartwasserstabilisator auf Basis von Polyacrylsäure, Polymaleinsäure, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol-Copolymeren und Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren und Olefinen.

30 Zusätzlich zu den genannten Inhibitorkomponenten können beispielsweise auch noch lösliche Salze des Magnesiums von organischen Säuren, vorzugsweise Magnesiumbenzolsulfonat, Magnesiummethansulfonat, Magnesiumacetat oder Magnesiumpropionat, weiterhin Hydrocarbazole und/oder quaternierte Imidazole, wie sie in der DE-A 196 05 509 beschrieben sind, in üblichen Mengen als weitere Inhibitoren eingesetzt werden.

35 Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Wärmeträgerkonzentrate liegt üblicherweise im Bereich von 6 bis 11, vorzugsweise 7 bis 10, insbesondere 7,5 bis 10. Dabei wird der gewünschte pH-Wert in der Regel durch Zugabe von Alkalimetallhydroxid zur Formulierung

eingestellt. Zur Einstellung des pH-Wertes sind festes Natrium- oder Kaliumhydroxid und wässrige Natron- und Kalilauge besonders geeignet.

Die erfindungsgemäßen Konzentrate enthalten kein Borat. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann Borat zwar in den Wärmeträger-Flüssigkeiten bzw. Konzentraten vorliegen, jedoch werden dann die erfindungsgemäßen Vorteile in den allermeisten Fällen nicht erreicht. Insbesondere ist bei Anwesenheit stark alkalischer Borate generell eine höhere Glaskorrosion festzustellen, die je nach Zusammensetzung der Flüssigkeit deutliche Ausmaße annehmen kann. Als Borat wird üblicherweise Borax (Natriumtetraborat) verwendet.

Die erfindungsgemäßen Wärmeträgerflüssigkeit-Konzentrate enthalten vorzugsweise weiterhin ein Gefrierpunktniedrigungsmittel, das ausgewählt ist aus Alkylenglykolen und deren Derivaten. Das Gefrierpunktniedrigungsmittel ist vorzugsweise zu mindestens 75 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, in den erfindungsgemäßen Konzentraten vorhanden.

Zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Konzentraten eignen sich zum einen niedrige Alkylenglykole und deren Derivate, beispielsweise Ethylenglykol und 1,2-Propylenglykol. Es sind aber auch höhere Glykole und Glykoether geeignet, beispielsweise Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Tri- und Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Monoether von Glykolen, beispielsweise der Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylether von Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol. Weiterhin eignen sich auch 1,3-Propandiol und Glycerin. Es kann ein einziges Lösungsmittel oder ein Gemisch von zwei oder mehreren Lösungsmitteln verwendet werden.

Vorzugsweise wird Ethylenglykol und/oder 1,2-Propylenglykol, insbesondere 1,2-Propylenglykol verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform basiert das Gefrierpunktniedrigungsmittel auf 1,2-Propylenglykol oder Mischungen davon mit anderen Polyalkoholen, wobei mindestens 85 Gew.-%, vorzugsweise 90 Gew.-% 1,2-Propylenglykol in der Mischung enthalten sind.

Als weitere übliche Hilfsmittel können die erfindungsgemäßen Wärmeträgerkonzentrate in üblichen geringen Mengen noch Entschäumer, vorzugsweise in Mengen von 0,003 bis 0,008 Gew.-%, Farbstoffe sowie Bitterstoffe aus Gründen der Hygiene und der Sicherheit im Falle eines Verschluckens, beispielsweise vom Typ Denatoniumbenzoat, enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch gebrauchsfertige wässrige Wärmeträgerflüssigkeiten mit einem erniedrigten Gefrierpunkt und deren Verwendung in Solaranlagen, welche Wasser und 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% der erfindungsgemäßen Wärmeträgerkonzentrate umfassen.

Die erfindungsgemäßen Wärmeträgerkonzentrate zeichnen sich nicht nur durch eine effektive Korrosionsinhibierung der eingangs aufgezählten Metalle bzw. Legierungen und eine gute Hochtemperaturstabilität aus, sondern bewirken darüber hinaus vor allem zusätzlich einen sehr guten Schutz gegen Glaskorrosion beim Einsatz in modernen Solaranlagen, bei denen die Wärmeträgerflüssigkeit direkten Kontakt mit dem Glas der Solaranlage, beispielsweise den Glasröhren, hat.

Das nachfolgende Beispiel soll die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Wärmeträgerkonzentrate kann durch Zusammenmischen der angegebenen Komponenten, so wie nachfolgend exemplarisch für das erfindungsgemäße Konzentrat 1 beschrieben, geschehen.

	Konzentrat 1	Vergleichs- konzentrat A	Vergleichs- konzentrat B
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
1,2-Propylenglykol	94	94	94
Polyacrylsäure (Sokalan® CP 10 S)	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Kalilauge (50 %-ig)	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Tolutriazol	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Benzotriazol	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Natriummolybdat Dihydrat	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Hydroxyalkylamin	< 5	< 5	< 5
Entschäumer (Pluriol® PE 10100)	40 ppm	40 ppm	40 ppm
Borax (Natriumtetraborat x 10 H ₂ O)	---	---	0,20
Natriummetasilikat (mit Silikophosphonat stabilisiert)	0,20	---	---
Wasser	Rest	Rest	Rest

1,2-Propylenglykol wurde vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur nacheinander mit Polyacrylsäure, Kalilauge, Tolutriazol, Benzotriazol, Natriummolybdat Dihydrat, dem Hydroxyalkylamin und Entschäumer versetzt. Nach vollständigem Lösen aller Einsatzstoffe wurde das zuvor im Verhältnis 1 : 9 mit Wasser verdünnte, mit Silikophosphonat stabilisierte Natriummetasilikat zugegeben und so lange gerührt, bis eine klare, homogene Flüssigkeit vorlag.

Das so erhaltene erfindungsgemäße Konzentrat 1 und die analog hergestellten Vergleichskonzentrate A und B wurden mit Wasser im Verhältnis 45 : 55 verdünnt und als erfindungsgemäßes Beispiel 1 und als Vergleichsbeispiele A und B in den nachfolgend beschriebenen Versuchen geprüft.

A Glaskorrosion

Für die Prüfung werden Borosilikatglas-Ampullen (Abmessungen in mm: 14,75 x 0,55) verwendet. Jedes Behältnis wird zweimal mit destilliertem Wasser und einmal mit bidestilliertem Wasser gespült. Nach einer Trockenzeit von ca. einer Stunde bei 150°C werden die Ampullen auf Raumtemperatur abgekühlt, außen mit Ethanol gesäubert und gewogen. Die Ampullen werden nun mit 5,5 ml Prüflösung gefüllt, mit Alufolie verschlossen und 24 Stunden bei 135°C mit Autoklaven (Typ 112 der Firma KSG Sterilisatoren GmbH, 82140 Olching, Temperaturregelung über Thermoelement direkt in jeweils einem Probanden) belassen.

Die Behältnisse werden aus dem Autoklaven unter Wahrung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen herausgenommen und innerhalb von einer Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ampullen werden entleert, ca. fünfmal mit destilliertem Wasser gespült, wiederum ca. eine Stunde bei 150°C getrocknet, abgekühlt und gewogen.

Die Prüfergebnisse mit dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen A und B sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Prüfung der Beständigkeit von Borosilikatglas

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel A	Vergleichsbeispiel B
Glasampullen	Gewichtsänderung [mg]	Gewichtsänderung [mg]	Gewichtsänderung [mg]
1	+ 0,1	- 0,1	- 0,1
2	+ 0,1	- 0,2	- 0,3
3	+ 0,1	- 0,2	- 0,3
4	+ 0,2	- 0,2	- 0,3
5	+ 0,2	- 0,1	- 0,3
6	+ 0,2	- 0,3	- 0,4
7	+ 0,1	- 0,2	- 0,3
8	+ 0,1	0	- 0,4
9	+ 0,1	- 0,4	- 0,3
10	+ 0,2	- 0,1	- 0,3
11	+ 0,1	- 0,2	- 0,4
12	+ 0,1	- 0,3	- 0,2
13	+ 0,2	- 0,4	0
14	+ 0,1	- 0,2	- 0,3
15	+ 0,2	- 0,2	- 0,2
Ø Gew.-Änderung	+ 0,1	- 0,2	- 0,3
pH vorher	9,7	8,4	9,7
pH nachher	9,7	8,5	9,6

- 5 Die Resultate belegen, dass erfindungsgemäße Wärmeträgerflüssigkeiten wie Beispiel 1 gegenüber dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiel) einen deutlich verbesserten Glas-korrosionsschutz aufweisen; bei Beispiel 1 war an keinem einzigen der 15 Prüfkörper aus Glas ein Gewichtsverlust feststellbar. Das Vergleichsbeispiel B zeigt weiterhin den korrosiven Effekt von Boraten auf Glas.

- 10 -

Die Ergebnisse des Glassware Corrosion Tests nach ASTM D 1384-97 belegen außerdem, dass die erfindungsgemäßen Wärmeträgerflüssigkeiten auch Metalle zumindest gleich gut vor Korrosion schützen wie der Stand der Technik.

5

Die Tabelle 2 zeigt die Prüfungsergebnisse

Tabelle 2: Glassware Corrosion Test gemäß ASTM D 1384-97

10

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel A	Vergleichsbeispiel B
Prüfkörper	Gewichtsänderung [mg/cm ²]	Gewichtsänderung [mg/cm ²]	Gewichtsänderung [mg/cm ²]
Kupfer	- 1,1	- 0,7	- 1,4
Weichlot	- 0,6	- 0,9	- 67,2
Messing	- 0,8	- 1,0	- 2,2
Stahl	+ 0,1	- 0,3	- 0,1
Grauguss	+ 0,6	- 0,9	- 0,6
Gussaluminium	+ 0,9	- 1,5	- 1,9
pH vorher	9,7	8,4	9,7
pH nachher	9,6	8,6	9,2

15

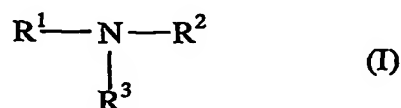
20

25

Patentansprüche

1. Wärmeträgerflüssigkeits-Konzentrat, enthaltend neben mindestens einem Glykol

- 5 a) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer aliphatischer Amine der allgemeinen Formel (I),



10 wobei R¹ bis R³ gleich oder verschieden sein können, und Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigtes C₁-C₉-Alkyl oder C₁-C₉-Hydroxyalkyl bedeuten,

- b) 0,005 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, ein oder mehrerer gegebenenfalls stabilisierte Silikate,

15

- c) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, einen oder mehrerer Korrosionsinhibitoren ausgewählt aus der Gruppe der Kohlenwasserstofftriazole und der Kohlenwasserstoffthiazole,

20

- d) 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, ein oder mehrerer Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierter Ammoniummolybdate und

- e) 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, eines oder mehrerer polymerer Hartwasserstabilisatoren.

25

2. Konzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente c) zu 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% enthalten ist.

3. Konzentrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Amin der Formel (I) die Reste R¹ bis R³ ausgewählt sind aus Wasserstoff, linearen und verzweigten Alkylresten mit 1 bis 9 C-Atomen und linearen und verzweigten Alkylresten mit 1 bis 9 C-Atomen mit mindestens einem Hydroxysubstituenten, insbesondere die Reste R¹ bis R³ ausgewählt sind aus Wasserstoff, linearen und verzweigten Alkylresten mit 3 bis 4 C-Atomen und linearen und verzweigten Alkylresten mit 3 bis 4 C-Atomen, die mindestens einen Hydroxysubstituenten aufweisen.

35

4. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin einen Alkylrest mit mindestens einem Hydroxysubstituenten trägt, insbesondere das Amin ausgewählt ist aus Di-i-propanolamin und Butyldiethanolamin.
- 5 5. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Silikat der Komponente b) stabilisiert ist, vorzugsweise durch Organosilikophosphonate und/oder Organosilikosulfonate, insbesondere durch Organosilikophosphonate.
- 10 6. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ein Alkalimetallsilikat enthält, vorzugsweise ein Alkaliorthosilikat, Alkalimetasilikat, Alkalitetrasilikat oder Alkalisilikat; insbesondere Natriummetsilikat, wobei das Silikat gegebenenfalls mit Orthophosphaten stabilisiert ist.
- 15 7. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dieses kein Borat enthält.
- 20 8. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente c) eine Mischung aus mindestens zwei Kohlenwasserstoffthiazolen, aus mindestens einem Kohlenwasserstofftriazol und einem Kohlenwasserstoffthiazol oder einer Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Kohlenwasserstofftriazolen enthält, vorzugsweise eine Mischung aus mindestens zwei Kohlenwasserstofftriazolen enthält, wobei die Triazole insbesondere ausgewählt sind aus Benzotriazol, Tolutriazol und 1H-1,2,4-Triazol.
- 25 9. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente d) Natriummolybdat, insbesondere Natriummolybdat-Dihydrat enthält.
- 30 10. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente e) mindestens einen Hartwasserstabilisator auf Basis eines oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe Polyacrylsäure, Polymaleinsäure, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol-Copolymeren und Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren und Olefinen enthält.
- 35 11. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin eines oder mehrere lösliche Salze des Magnesiums von organischen Säuren,

vorzugsweise Magnesiumbenzolsulfonat, Magnesiummethansulfonat, Magnesiumacetat oder Magnesiumpropionat, ein oder mehrere Hydrocarbazole und/oder ein oder mehrere quaternierte Imidazole vorhanden sind.

- 5 12. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert bei Werten von 6 bis 11, vorzugsweise 7 bis 10, insbesondere 7,5 bis 10 liegt.
- 10 13. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Gefrierpunktserniedrigungsmittel mindestens eine Verbindung enthält aus der Gruppe der niedrigen Alkylenglykole und deren Derivaten, vorzugsweise Ethylenglykol und 1,2-Propylenglykol, höheren Glykolen und Glykolethern, vorzugsweise Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Tri- und/oder Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Monoethern von Glykolen, vorzugsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylether von Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol, 1,3-Propandiol und Glycerin, mehr bevorzugt Ethylenglykol und 1,3-Propylenglykol, insbesondere 1,2-Propylenglykol.
- 15 14. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Gefrierpunktserniedrigungsmittel zu ≥ 75 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 85 Gew.-% in dem Konzentrat vorliegt.
- 20 15. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Gefrierpunktserniedrigungsmittel aus 1,2-Propylenglykol oder einer Mischung von 1,2-Propylenglykol mit einem oder mehreren anderen Polyalkoholen besteht, wobei die Mischung mindestens 85 Gew.-%, vorzugsweise 90 Gew.-% 1,2-Propylenglykol enthält.
- 25 16. Gebrauchsfertige wässrige Wärmeträgerflüssigkeit enthaltend Wasser und 10 bis 90 Gew.-% eines Wärmeträgerflüssigkeit-Konzentrats nach einem der Ansprüche 1 bis 15.
- 30 17. Verwendung eines Wärmeträgerflüssigkeit-Konzentrats nach einem der Ansprüche 1 bis 15, oder einer Wärmeträgerflüssigkeit nach Anspruch 16 in Solaranlagen.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Solaranlage derart konstruiert ist, dass die Wärmeträgerflüssigkeit direkten Kontakt mit dem Glas der Solaranlage hat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K5/10 C09K5/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 059 432 A (BRITISH PETROLEUM CO) 23 April 1981 (1981-04-23)	1-4,6, 12-14
Y	page 1, line 39 - page 2, line 7 claims; examples 1-3	5,8-11
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199427 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1994-218517 XP002278178 & CN 1 076 956 A (ZHAO Y) 6 October 1993 (1993-10-06) abstract	1,2,4,6, 13
A	DE 195 25 090 A (BASF AG) 16 January 1997 (1997-01-16) cited in the application	1
Y	the whole document	8,13-18
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *B* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2004

Date of mailing of the international search report

13/05/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000447

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 971 013 A (CLARIANT GMBH) 12 January 2000 (2000-01-12) cited in the application	1
Y	the whole document	8,13-18
A	DE 196 05 509 A (BASF AG) 21 August 1997 (1997-08-21) cited in the application	1
Y	the whole document	5,9-11
A	GB 945 638 A (BASF AG) 2 January 1964 (1964-01-02) example 4	1,2,6,13
A	US 4 452 758 A (MAXWELL JERROLD F ET AL) 5 June 1984 (1984-06-05) claims; examples	1-4,7, 11,13,14
A	US 5 387 360 A (UEKUSA HIDEHARU ET AL) 7 February 1995 (1995-02-07) example 3	1,7, 12-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/000447

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2059432	A	23-04-1981	DE 2938868 A1	02-04-1981
			AT 376996 B	25-01-1985
			AT 481880 A	15-06-1984
			BE 885432 A1	26-03-1981
			CH 645128 A5	14-09-1984
			DK 394780 A ,B,	27-03-1981
			FR 2465773 A1	27-03-1981
			NL 8005093 A	30-03-1981
CN 1076956	A	06-10-1993	NONE	
DE 19525090	A	16-01-1997	DE 19525090 A1	16-01-1997
EP 0971013	A	12-01-2000	DE 19830493 C1	09-03-2000
			AT 228555 T	15-12-2002
			DE 59903514 D1	09-01-2003
			DK 971013 T3	10-03-2003
			EP 0971013 A1	12-01-2000
			ES 2184369 T3	01-04-2003
			US 6093341 A	25-07-2000
DE 19605509	A	21-08-1997	DE 19605509 A1	21-08-1997
			AT 186561 T	15-11-1999
			CA 2234844 A1	21-08-1997
			DE 59700690 D1	16-12-1999
			WO 9730133 A1	21-08-1997
			EP 0880566 A1	02-12-1998
			ES 2140206 T3	16-02-2000
			JP 2000504782 T	18-04-2000
			US 6045719 A	04-04-2000
GB 945638	A	02-01-1964	DE 1154976 B	26-09-1963
			BE 623143 A	
			CH 409523 A	15-03-1966
			FR 1336975 A	06-09-1963
			NL 141585 B	15-03-1974
			NL 283904 A	
US 4452758	A	05-06-1984	US 4389371 A	21-06-1983
US 5387360	A	07-02-1995	JP 6116764 A	26-04-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000447

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K5/10 C09K5/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 059 432 A (BRITISH PETROLEUM CO) 23. April 1981 (1981-04-23)	1-4, 6, 12-14
Y	Seite 1, Zeile 39 - Seite 2, Zeile 7 Ansprüche; Beispiele 1-3	5, 8-11
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199427 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1994-218517 XP002278178 & CN 1 076 956 A (ZHAO Y) 6. Oktober 1993 (1993-10-06) Zusammenfassung	1, 2, 4, 6, 13
A	DE 195 25 090 A (BASF AG) 16. Januar 1997 (1997-01-16) in der Anmeldung erwähnt	1
Y	das ganze Dokument	8, 13-18
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 971 013 A (CLARIANT GMBH) 12. Januar 2000 (2000-01-12) in der Anmeldung erwähnt	1
Y	das ganze Dokument	8,13-18
A	DE 196 05 509 A (BASF AG) 21. August 1997 (1997-08-21) in der Anmeldung erwähnt	1
Y	das ganze Dokument	5,9-11
A	GB 945 638 A (BASF AG) 2. Januar 1964 (1964-01-02) Beispiel 4	1,2,6,13
A	US 4 452 758 A (MAXWELL JERROLD F ET AL) 5. Juni 1984 (1984-06-05) Ansprüche; Beispiele	1-4,7, 11,13,14
A	US 5 387 360 A (UEKUSA HIDEHARU ET AL) 7. Februar 1995 (1995-02-07) Beispiel 3	1,7, 12-14

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000447

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2059432 A	23-04-1981	DE 2938868 A1 AT 376996 B AT 481880 A BE 885432 A1 CH 645128 A5 DK 394780 A ,B, FR 2465773 A1 NL 8005093 A	02-04-1981 25-01-1985 15-06-1984 26-03-1981 14-09-1984 27-03-1981 27-03-1981 30-03-1981
CN 1076956 A	06-10-1993	KEINE	
DE 19525090 A	16-01-1997	DE 19525090 A1	16-01-1997
EP 0971013 A	12-01-2000	DE 19830493 C1 AT 228555 T DE 59903514 D1 DK 971013 T3 EP 0971013 A1 ES 2184369 T3 US 6093341 A	09-03-2000 15-12-2002 09-01-2003 10-03-2003 12-01-2000 01-04-2003 25-07-2000
DE 19605509 A	21-08-1997	DE 19605509 A1 AT 186561 T CA 2234844 A1 DE 59700690 D1 WO 9730133 A1 EP 0880566 A1 ES 2140206 T3 JP 2000504782 T US 6045719 A	21-08-1997 15-11-1999 21-08-1997 16-12-1999 21-08-1997 02-12-1998 16-02-2000 18-04-2000 04-04-2000
GB 945638 A	02-01-1964	DE 1154976 B BE 623143 A CH 409523 A FR 1336975 A NL 141585 B NL 283904 A	26-09-1963 15-03-1966 06-09-1963 15-03-1974
US 4452758 A	05-06-1984	US 4389371 A	21-06-1983
US 5387360 A	07-02-1995	JP 6116764 A	26-04-1994